

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 17/38, 17/386, 19/08, 19/12	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/24569 (43) Date de publication internationale: 15 août 1996 (15.08.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00196 (22) Date de dépôt international: 6 février 1996 (06.02.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/01381 7 février 1995 (07.02.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GUIRAUD, Emmanuel [FR/FR]; 14, rue du 11-Novembre, F-69230 Saint-Genis- Laval (FR). DESCAMPS, Cathy [FR/FR]; 70, route de Saint-Romain, F-69450 Saint-Cyr-au-Mont-d'Or (FR). (74) Mandataire: LEBOULENGER, Jean; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet-La Défense 10, F- 92091 Paris-La Défense Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AU, CA, CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PURIFYING PENTAFLUOROETHANE (54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION DU PENTAFLUOROETHANE (57) Abstract <p>A method for purifying pentafluoroethane (F125) containing chloropentafluoroethane (F115) by liquid-liquid extraction or extractive distillation. Perchloroethylene is used as the extractive agent.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne la purification du pentafluoroéthane (F125) contenant du chloropentafluoroéthane (F115) par extraction liquide-liquide ou par distillation extractive. Comme agent d'extraction on utilise le perchloréthylène.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE DE PURIFICATION DU PENTAFLUOROETHANE

L'invention concerne la purification du pentafluoroéthane (F125) contenant du chloropentafluoroéthane (F115) et a plus particulièrement pour objet un procédé
5 de purification dans lequel le F115 est éliminé par extraction liquide-liquide ou par distillation extractive et facilement récupéré en vue de sa transformation ultérieure en produits inoffensifs pour l'atmosphère terrestre.

Le pentafluoroéthane est l'un des substituts possibles des chlorofluorocarbures (CFC) qui sont concernés par le protocole de Montréal et se caractérisent par
10 une durée de vie exceptionnellement élevée leur permettant d'atteindre les hautes couches de l'atmosphère et de participer ainsi sous l'influence du rayonnement UV à la destruction de la couche d'ozone. Il est donc évident que leurs substituts ne devront, en fonction des divers procédés d'obtention, ne renfermer que des traces de ces CFC.

Les substituts sont généralement obtenus soit par des méthodes de fluoruration appropriées qui ne sont pas hautement sélectives et peuvent générer par
15 dismutation des composés perhalogénés du type CFC, soit à partir de CFC eux-mêmes par des méthodes de réduction, en pratique par des réactions d'hydrogénolyse. C'est ainsi que le pentafluoroéthane (F125) peut être préparé par fluoruration du perchloroéthylène ou de ses produits de fluoruration intermédiaires tels que le dichlorotrifluoroéthane (F123) et le chlorotétrafluoroéthane (F124), ou par hydrogénolyse
20 du chloropentafluoroéthane (F115). Dans les deux cas, le F125 produit contient des quantités non négligeables de F115 qu'il convient, le F115 étant un CFC, d'éliminer le plus complètement possible.

Or, l'existence d'un azéotrope F115/F125 à 21 % en poids de F115 (voir le
25 brevet US 3 505 233) avec un point d'ébullition (-48,5°C sous 1,013 bar) très voisin de celui du F125 (-48,1°C) rend pratiquement impossible la séparation complète du F115 et du F125 par distillation. L'élimination du F115 dans le F125 ne peut donc se faire que par voie chimique ou par des méthodes physiques mettant en jeu un tiers
30 corps.

Dans la demande de brevet EP 508 631 qui décrit la production d'hydrofluorocarbures (HFC) par réduction chimique en phase liquide de composés chlorés, bromés ou iodés avec un hydrure métallique ou un complexe d'un tel hydrure, il est
35 indiqué que ce procédé peut être intéressant pour purifier certains HFC comme le F125. Dans le même but, la demande de brevet japonais publiée (Kokai) sous le n°2001414/90 utilise des couples rédox métalliques en milieu solvant. D'autres techniques comme celle décrite dans Journal of Fluorine Chemistry, 1991 vol. 55,

p.105-107, utilisent des réducteurs organiques tels que le formiate d'ammonium en milieu DMF et en présence de persulfate d'ammonium.

Ces procédés qui font appel à des réactifs difficiles à manipuler (hydrures métalliques) ou susceptibles de poser des problèmes d'effluents, sont peu compatibles avec une production industrielle de F125 en tonnages importants.

Pour une fabrication industrielle de F125, la technique de distillation extractive apparaît être un procédé idéal pour éliminer le F115 résiduel.

Dans un procédé de distillation extractive, la séparation des constituants d'un mélange binaire se fait à l'aide d'une colonne dite d'extraction comportant successivement, du bouilleur à la tête, trois tronçons, l'un d'épuisement, le second d'absorption et le troisième de récupération.

Le mélange binaire à fractionner est injecté en tête du tronçon d'épuisement alors que le tiers corps jouant le rôle de solvant sélectif est introduit en tête du tronçon d'absorption de manière à circuler à l'état liquide de son point d'introduction jusqu'au bouilleur.

Le troisième tronçon dit de récupération sert à séparer par distillation le constituant le moins absorbé, des traces de solvant entraînées sous l'effet de sa tension de vapeur non nulle.

L'application de cette technique à la purification du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F134a) a fait l'objet du brevet US 5 200 431 ; l'agent d'extraction utilisé est un solvant chloré ou un hydrocarbure aliphatique.

L'application de la distillation extractive à la purification du F125 est déjà décrite dans le brevet US 5 087 329 qui utilise comme agent d'extraction un hydrocarbure fluoré en C₁ à C₄ contenant éventuellement des atomes d'hydrogène et/ou de chlore et ayant un point d'ébullition compris entre -39 et +50°C. D'après les données de ce brevet, les dichlorotétrafluoroéthanes (F114 et F114a) sont au moins trois fois plus efficaces que les autres composés cités. D'autre part, 5 des 8 solvants cités sont des CFC concernés par le protocole de Montréal et dont la commercialisation devrait cesser dans un proche avenir.

L'utilisation industrielle du procédé selon ce brevet ne peut donc être économiquement envisagée que lorsque l'agent d'extraction mis en oeuvre fait partie de la chaîne d'intermédiaires conduisant au F125, c'est-à-dire en fait dans les procédés de préparation du F125 par hydrogénolyse.

Dans le cas de fabrications du F125 par fluoruration du perchloroéthylène ou de ses produits de fluoration partielle (F122, F123, F124), le brevet US 5 087 329 ne laisse le choix qu'entre des CFC que l'on ne trouvera plus sur le marché et des produits moins performants tels que le F124 ou le F123.

Il a maintenant été trouvé que le perchloréthylène présente une sélectivité très supérieure à celle des chlorofluoroéthane et qu'en outre il existe un large domaine de décantation des mélanges F125/F115/perchloréthylène.

La décantation de ces mélanges permet d'obtenir :

- 5 • une phase inférieure riche en perchloréthylène contenant du F125 enrichi en F115 par rapport au mélange de F125 + F115 de départ à traiter,
- une phase supérieure riche en F125 et appauvri en F115 par rapport au mélange F125 + F115 de départ à traiter.

10 Le ratio F125/F115 s'établit donc dans les deux phases de la manière suivante :

Phase supérieure > mélange initial > phase inférieure

15 La présente invention a donc pour objet un procédé de purification d'un pentafluoroéthane contenant du chloro-pentafluoroéthane par distillation extractive ou par extraction liquide-liquide, caractérisé en ce que l'on utilise le perchloréthylène comme agent d'extraction.

20 L'utilisation de perchloréthylène comme solvant d'extraction selon l'invention est particulièrement intéressante à appliquer lorsque l'on veut purifier un F125 obtenu par fluoruration. Dans ce cas en effet, le perchloréthylène utilisé comme solvant d'extraction n'est autre que la matière première utilisée dans le procédé d'obtention du F125.

25 Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre selon les principes bien connus de la distillation extractive ou de l'extraction liquide-liquide, en opérant sous des pressions comprises entre 2 et 20 bars absolus, les températures étant données par les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des constituants individuels et de leurs mélanges.

30 Lorsqu'on opère selon le schéma de la Figure 1 dans une colonne de distillation extractive, la charge (mélange F125-F115 à séparer) est injectée par la conduite (1) en un point situé en tête du tronçon d'épuisement et le perchloréthylène, introduit dans la colonne par la conduite (2) en un point situé en tête du tronçon d'absorption, circule à l'état liquide de son point d'introduction jusqu'au bouilleur. On sort en tête de la colonne de distillation extractive le F125 purifié par la conduite (3) et en pied par la conduite (4) le perchloréthylène enrichi en F115.

35 Le diamètre et le nombre d'étages de la colonne de distillation extractive, le taux de reflux et les températures et pressions optimales peuvent être facilement calculées par l'homme du métier à partir des données propres aux constituants individuels et à leurs mélanges (volatilités relatives, pressions de vapeur et constantes physiques).

Si l'on souhaite recycler le perchloréthylène, on peut utiliser le dispositif représenté sur la Figure 2 qui combine la colonne de distillation extractive avec une colonne de distillation simple. Le perchloréthylène enrichi en F115 sortant en pied de la colonne de distillation extractive est envoyé par la conduite (4) dans la colonne de distillation simple ; le F115 est récupéré en tête par la conduite (5) et le perchloréthylène est recyclé à la colonne de distillation extractive par la conduite (2).

La séparation du F115 et du F125 par extraction liquide-liquide au moyen de perchloréthylène peut être réalisée selon l'une quelconques des techniques classiques d'extraction liquide-liquide connues de l'homme de l'art (colonne d'extraction, mélangeur-décanteur en série,...).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

L'aptitude d'un solvant à être utilisé dans la séparation par distillation extractive d'un mélange F115-F125 est appréciée au travers de sa sélectivité (S) définie comme le rapport des solubilités du F115 (s_{115}) et du F125 (s_{125}) dans le solvant pour une même pression partielle et une même température, soit

$$S = \frac{s_{115}}{s_{125}}$$

Pour déterminer ces solubilités, on utilise un autoclave en acier inox d'une capacité de 477,5 ml (pour les essais comparatifs avec le F114) ou un ballon en verre d'une capacité de 1052 ml (pour les essais avec le perchloréthylène). Après avoir fait le vide dans l'autoclave ou le ballon, on y introduit une pression partielle de F125, de F115 ou d'un mélange gazeux de F125 + F115 de composition connue. On introduit ensuite par piégeage ou coulée directe une quantité connue de solvant et on place l'autoclave (ou le ballon) dans une enceinte thermostatée à 25°C. Après équilibrage, on note la pression totale et on prélève par un dispositif approprié un échantillon de la phase liquide et un échantillon de la phase gazeuse qui sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

La composition molaire de la phase gazeuse permet de calculer la pression partielle du F115 et/ou du F125. La solubilité du F115 (s_{115}) et du F125 (s_{125}) dans le solvant, exprimée en g de F115 ou de F125 par litre de solvant en phase liquide, est calculée à partir de la composition molaire de la phase liquide.

En utilisant comme solvant le F114 (à titre comparatif) ou le perchloréthylène (selon l'invention), on a ainsi réalisé les six essais résumés ci-dessous.

Essai A

- 333,3 mbar de F125
- 135,8 g de F114

Pression totale = 2224 mbar à 25°C

	PHASE GAZEUSE		PHASE LIQUIDE
	% moles	Pression partielle (mbar)	% moles
F125	4,6	102	0,49
F114	95,4	2122	99,51

Solubilité $s_{125} = 5,0$ g/l

5

Essai B

- 1000 mbar de F115
- 117,6 g de F114

Pression totale = 2295 mbar à 25°C

	PHASE GAZEUSE		PHASE LIQUIDE
	% moles	Pression partielle (mbar)	% moles
F125	9,46	217	2,15
F114	90,54	2078	97,85

10

Solubilité $s_{115} = 28,9$ g/l

Essai C

- 1000 mbar de mélange gazeux de F125 + F115 à 3,22 % moles de F115
- 140,4 g de F114

15

Pression totale = 2394 mbar à 25°C

	PHASE GAZEUSE		PHASE LIQUIDE
	% moles	Pression partielle (mbar)	% moles
F115	0,33	8	0,08
F125	12,25	293	1,55
F114	87,42	2093	98,37

Solubilité $s_{115} = 1,1$ g/l

Solubilité $s_{125} = 16,1$ g/l

Essai D

• 1000 mbar de mélange gazeux de F125 + F115 à 10,0 % moles de F115

• 141,3 g de F114

Pression totale = 2393 mbar à 25°C

	PHASE GAZEUSE		PHASE LIQUIDE
	% moles	Pression partielle (mbar)	% moles
F115	0,91	22	0,21
F125	11,09	265	1,42
F114	88,00	2106	98,36

Solubilité $s_{115} = 2,8$ g/l

Solubilité $s_{125} = 14,8$ g/l

Essai E

• 889 mbar de mélange gazeux de F125 + F115 à 9,86 % moles de F115

• 162 g de perchloréthylène

Pression totale = 850 mbar à 25°C

	PHASE GAZEUSE		PHASE LIQUIDE
	% moles	Pression partielle (mbar)	% moles
F115	8,58	73	0,15
F125	89,82	763	0,46
Perchloréthylène	1,6	14	99,39

Sélectivité $s_{115} = 2,2$ g/l

Sélectivité $s_{125} = 5,4$ g/l

Essai F

• 950 mbar de mélange gazeux de F125 + F115 à 3,2 % moles de F115

• 196 g de perchloréthylène

Pression totale = 923 mbar à 25°C

	PHASE GAZEUSE		PHASE LIQUIDE
	% moles	Pression partielle (mbar)	% moles
F115	2,68	25	0,047
F125	94,21	870	0,54
Perchloréthylène	3,11	29	99,41

Sélectivité $s_{115} = 0,7$ g/l

Sélectivité $s_{125} = 6,4$ g/l

5 Ces essais ont permis de tracer les droites de solubilité du F125 et du F115 dans le F114 (Figure 3) et le perchloréthylène (Figure 4) en fonction de la pression partielle en F125 et F115.

La sélectivité obtenue avec le F114 est de 2,49 et est très inférieure à celle (4,0) obtenue avec le perchloréthylène.

10

EXEMPLE 2

Pour déterminer le diagramme de phase du ternaire F125/F115/perchloréthylène, on utilise un autoclave en acier Inox de 204 ml équipé de deux tubes plongeurs permettant de prélever un échantillon des deux phases présentes.

15 Après avoir fait le vide dans l'autoclave, on introduit une quantité connue de perchloréthylène puis de mélange F125/F115 de composition connue, par piégeage ou coulée directe. L'autoclave est ensuite placé dans une enceinte thermostatée à la température désirée et, après équilibrage, on note la pression totale et on analyse par chromatographie en phase gazeuse, la composition des deux phases liquides
20 décantées présentes. On a ainsi réalisé deux essais (G et H) résumés dans les tableaux suivants où les pourcentages sont exprimés en poids.

Essai G

Température	+ 27,5°C		
Pression (bar abs)	12,3		
	<i>mélange initial</i>	<i>phase supérieure</i>	<i>phase inférieure</i>
F 125 F115 Perchloréthylène	49,73 % 2,74 % 47,53 %	80,10 % 4,23 % 15,67 %	11,98 % 0,95 % 87,07 %
F115/(F115+F125) F115/F125	5,22 % 5,51 %	5,02 % 5,28 %	7,35 % 7,93 %

Essai H

5

Température	+ 27,5°C		
Pression (bar abs)	12,3		
	<i>mélange initial</i>	<i>phase supérieure</i>	<i>phase inférieure</i>
F 125 F115 Perchloréthylène	24,16 % 35,66 % 40,18 %	29,11 % 40,91 % 29,98 %	10,91 % 19,79 % 69,30 %
F115/(F115+F125) F115/F125	0,60 1,48	0,58 1,41	0,64 1,81

Ces essais réalisés à 27,5°C ont permis de tracer le diagramme de phase du ternaire F125/F115/perchloréthylène représenté à la Figure 5.

10

EXEMPLE 3

Dans une colonne d'extraction liquide-liquide à contre-courant de 10 étages théoriques fonctionnant à 27,5°C et sous 12,3 bars absolus, on fait circuler à contre-courant :

15

- 436 kg/h de perchloréthylène

- 100 kg/h d'un mélange de F125 (80 % en poids) et de F115 (20 % en poids)

On obtient 498,6 kg/h d'extract contenant la majeure partie du F115 et 37,4 kg/h de raffinat pauvre en F115.

Le bilan de l'opération est résumé dans le tableau suivant.

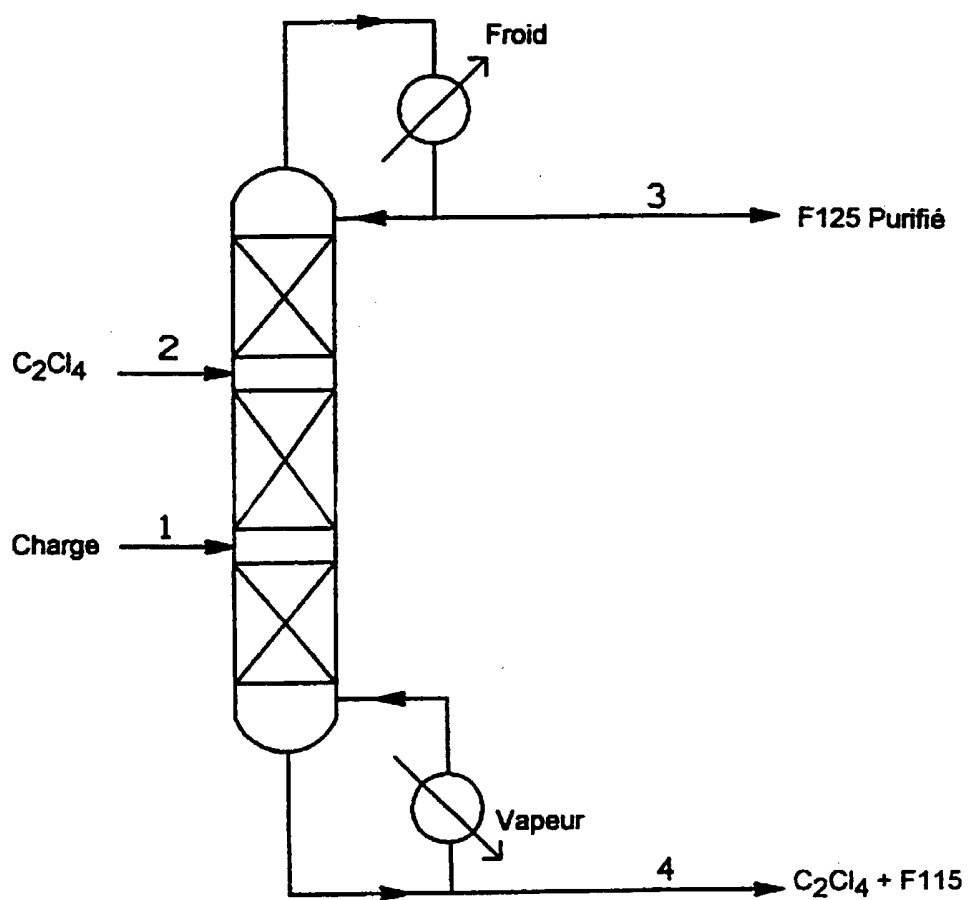
	Charge		Perchloréthylène		Extrait		Raffinat	
	kg/h	%pds	kg/h	%pds	kg/h	%pds	kg/h	%pds
F125	80	80	-	-	50,1	10	29,9	80
F115	20	20	-	-	18,1	4	1,9	5
C ₂ Cl ₄	-	-	436	100	430,4	86	5,6	15
TOTAL	100	-	436	-	498,6	-	37,4	-

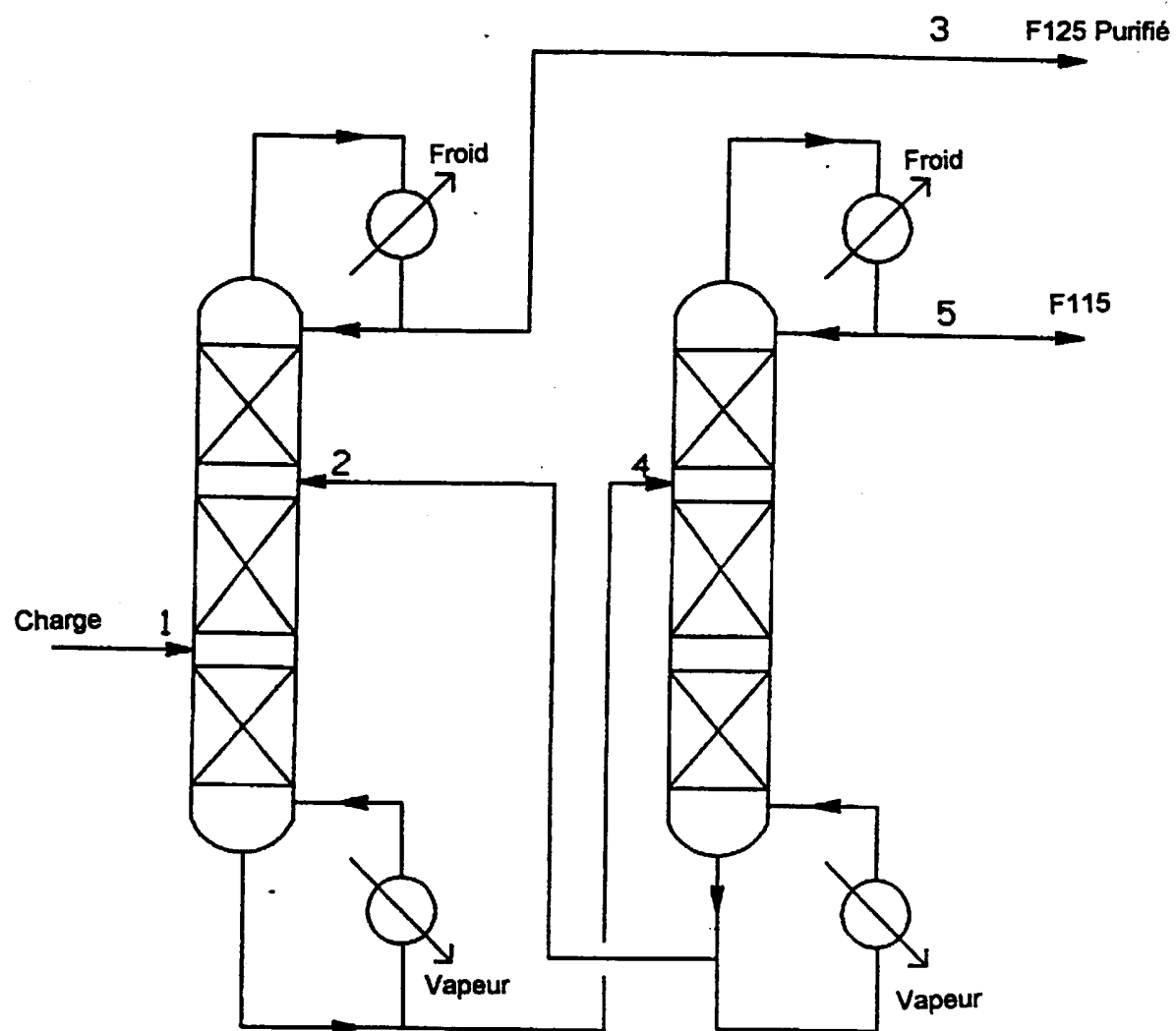
$F125/(F125+F115)$ dans le mélange final (Raffinat) = 94 % poids

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'un pentafluoroéthane (F125) contenant du
chloro-pentafluoroéthane (F115) par extraction liquide-liquide ou par distillation ex-
5 tractive, caractérisé en ce que l'on utilise le perchloréthylène comme agent d'extraction.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on opère sous une pression
comprise entre 2 et 20 bars absolus.

**Figure 1**

**Figure 2**

SOLUBILITE DU F 125 ET F 115 DANS LE F 114

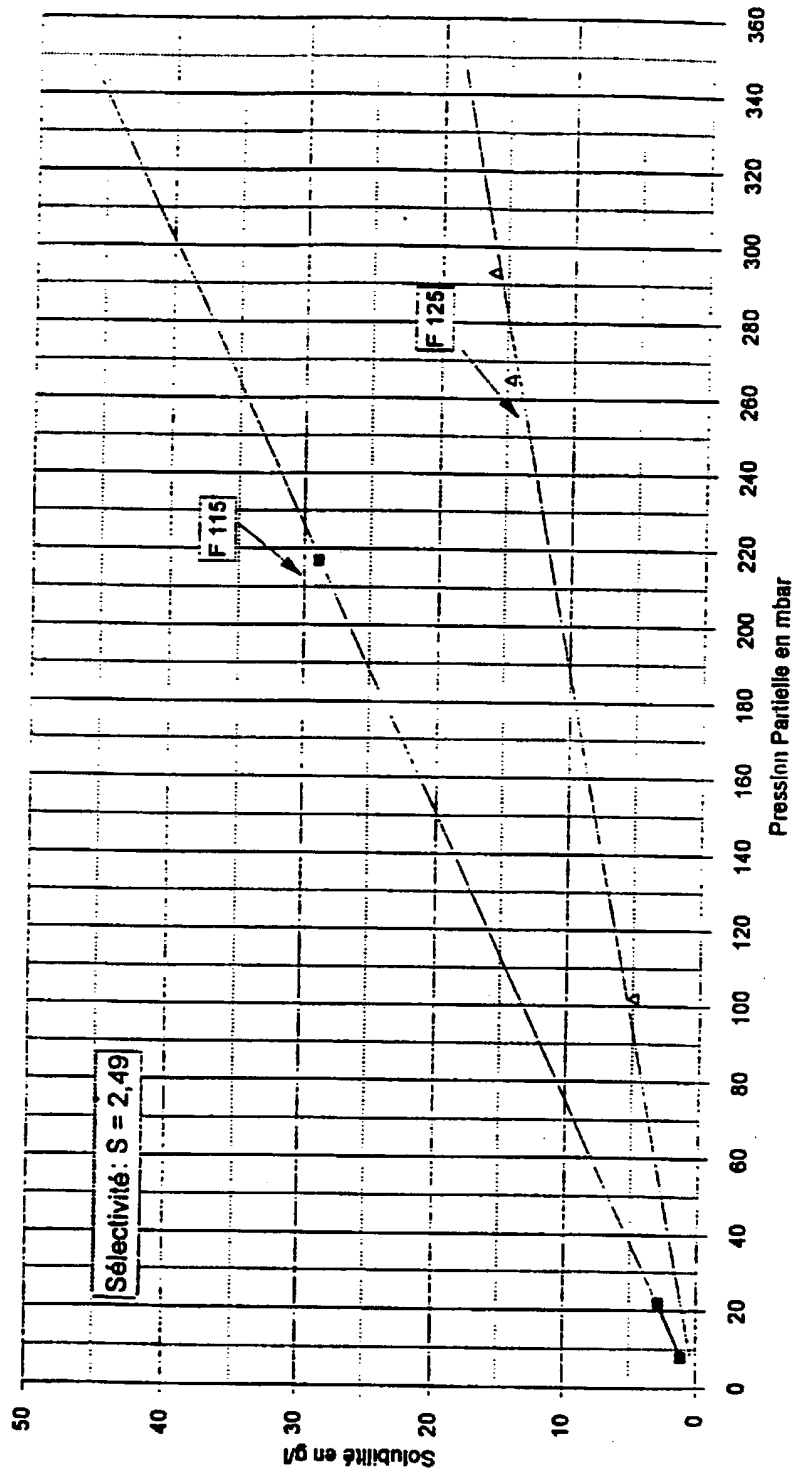
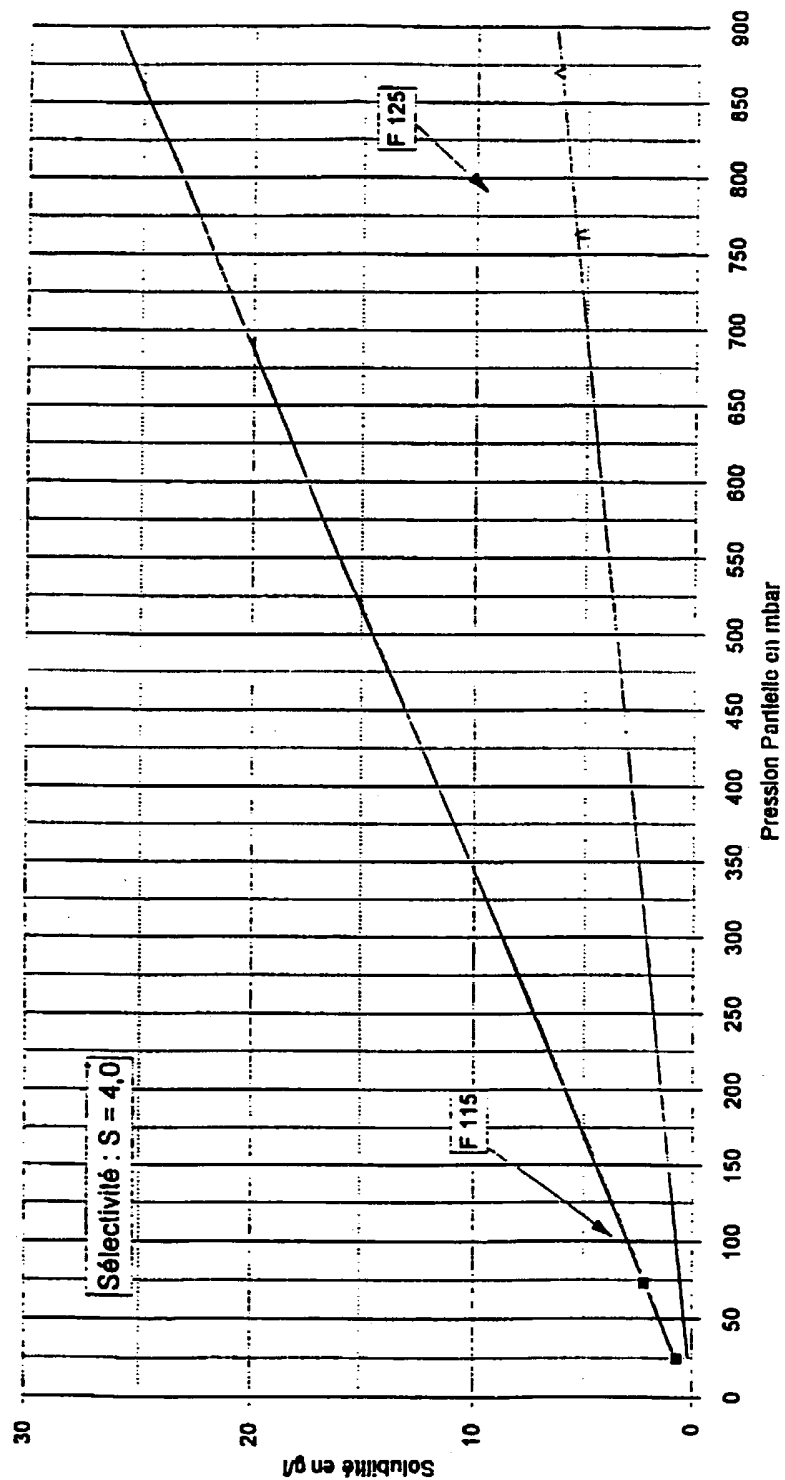


Figure 3

SOLUBILITE DU F 125 ET F 115 DANS LE PERCHLORETHYLENE**Figure 4**

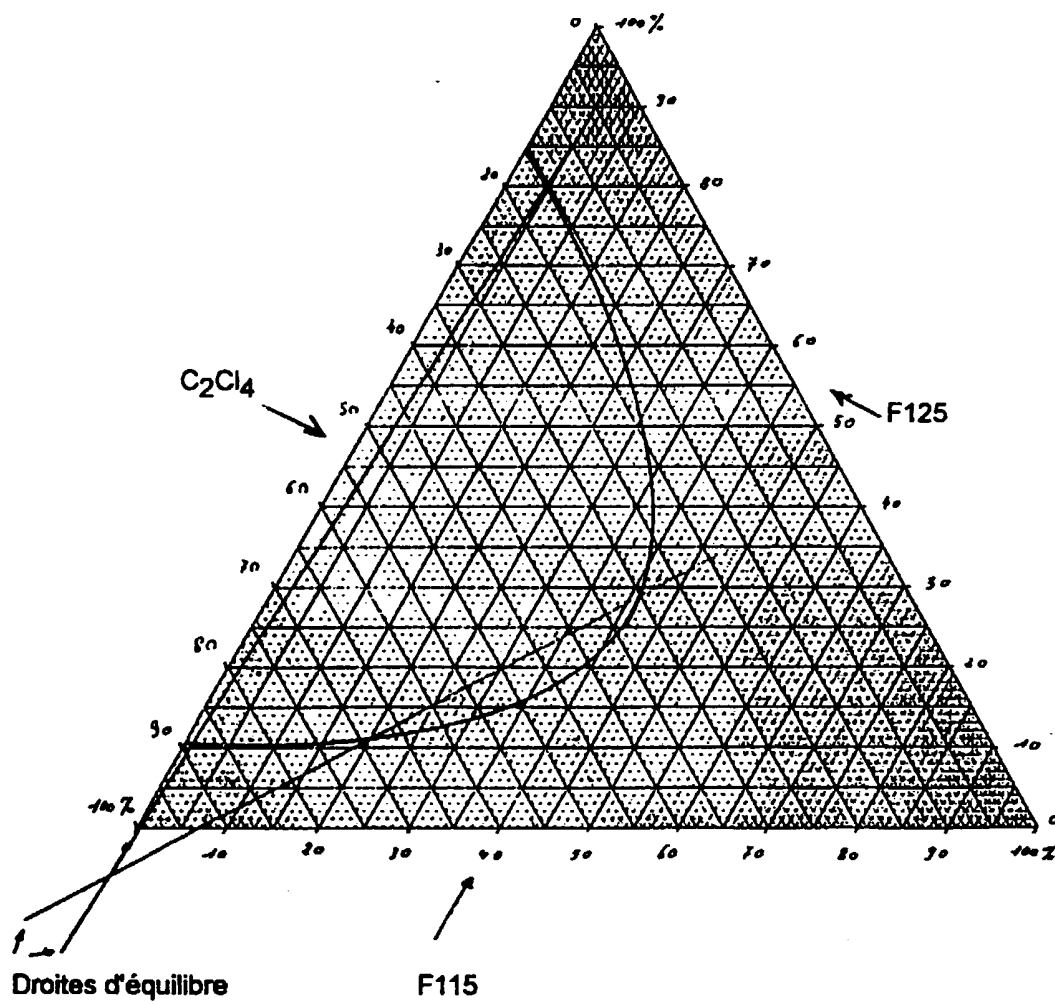


Figure 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C17/38 C07C17/386 C07C19/08 C07C19/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,95 21147 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 10 August 1995 see the whole document ---	1,2
X	RESEARCH DISCLOSURE, vol. 360, 1994 HAVANT GB, pages 191-193, 'Methods for Separating Chloro-Carbons from Hydrofluoroalkanes' see the whole document ---	1
A	EP,A,0 472 391 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 26 February 1992 see claims -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 1996

Date of mailing of the international search report

23.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonneville, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00196

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9521147	10-08-95	NONE	
EP-A-472391	26-02-92	CA-A- 2049602	22-02-92
		DE-D- 69116623	07-03-96
		JP-A- 4257533	11-09-92
		US-A- 5200431	06-04-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. de Internationale No

PCT/FR 96/00196

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C17/38 C07C17/386 C07C19/08 C07C19/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	WO,A,95 21147 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 10 Août 1995 voir le document en entier ---	1,2
X	RESEARCH DISCLOSURE, vol. 360, 1994 HAVANT GB, pages 191-193, 'Methods for Separating Chloro-Carbons from Hydrofluoroalkanes' voir le document en entier ---	1
A	EP,A,0 472 391 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 26 Février 1992 voir revendications -----	1

☐ Voir la liste du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "B" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 Avril 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23-04-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 96/00196

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9521147	10-08-95	AUCUN	
EP-A-472391	26-02-92	CA-A- 2049602	22-02-92
		DE-D- 69116623	07-03-96
		JP-A- 4257533	11-09-92
		US-A- 5200431	06-04-93